

PAT-NO: JP401073239A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01073239 A
TITLE: GAS CONCENTRATION MEASUREMENT FOR LASER TYPE
GAS SENSOR
PUBN-DATE: March 17, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SAWADA, AKIRA

DOI, SHOJI

SUGIYAMA, IWAO

ISHIZAKI, HIROYUKI

SHINOHARA, KOJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

FUJITSU LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP62230251

APPL-DATE: September 14, 1987

INT-CL (IPC): G01N021/39

US-CL-CURRENT: 250/339.13

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable accurate measurement of the concentration of a gas to be measured as desired, by measuring spectra separately beforehand for a wavelength area of overlapping spectra to calculate a matrix of correction factors, which is multiplied by a matrix of actually measured values.

CONSTITUTION: A laser light from a laser light source 15 is transmitted through a gas 16 to be measured to be incident on a photo detector 17 and converted into an electrical signal to undergo a density measurement processing

BEST AVAILABLE COPY

for a gas being measured. A calculation means 18 determines a ratio between a known density of gas and a signal level in (n) wavelength areas where spectra of (n) types of gases overlap one another separately obtained by spectral measurement of the (n) different types of gas in terms of a known density of gas in the form of a matrix of (n) lines \times (n) columns and an inverse matrix thereof is calculated to determine correction factors separately, which are stored with a memory means 19 beforehand. A calculation means 20 performs multiplication between a spectral measured value matrix based on the laser light transmitted through an atmosphere where more than one of the (n) types of gas are mixed and a matrix stored in the memory means 19.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-73239

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月17日

G 01 N 21/39

7458-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 レーザ方式ガスセンサにおけるガス濃度測定方法

⑯ 特 願 昭62-230251

⑰ 出 願 昭62(1987)9月14日

⑱ 発 明 者 澤 田 亮 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

⑲ 発 明 者 土 肥 正 二 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

⑳ 発 明 者 杉 山 巖 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

㉑ 発 明 者 石 崎 洋 之 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

㉒ 出 願 人 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

㉓ 代 理 人 弁理士 伊東 忠彦 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

レーザ方式ガスセンサにおけるガス濃度測定方法

2. 特許請求の範囲

半導体レーザ光源(15)より放射されたレーザ光を、被測定ガス雰囲気(16)中に透過させ、その透過光の光強度を光検知器(17)により電気信号に変換し、更にその電気信号に基づいて該被測定ガスの濃度を検出するレーザ方式ガスセンサにおいて、

互いに異なるn種類のガスを別々に予め既知のガス濃度で夫々スペクトル測定して得た、該n種類のガスのスペクトルが互いに重なる各n個所の波長領域における信号レベルと前記既知のガス濃度との比をn行n列の行列の形で求め、その逆行列を計算して夫々補正係数を求める第1の算出手段(18)と、

該第1の算出手段(18)により算出された全部で n^2 個の補正係数をn行n列の行列の形で予め記憶する記憶手段(19)と、

少なくとも該n種類のガスのうち2種類以上のガスが混在している雰囲気中を透過した前記レーザ光から前記光検知器(17)により得た電気信号の値の行列と該記憶手段(19)から読み出した該行列とを乗算して、上記2種類以上のガスが混在している雰囲気中の被測定ガスの濃度を算出する第2の算出手段(20)とよりなることを特徴とするレーザ方式ガスセンサにおけるガス濃度測定方法。

3. 発明の詳細な説明

(概要)

半導体レーザ光を用いてガスの濃度や種類を検知するレーザ方式ガスセンサにおいてガス濃度測定方法に関し、

被測定ガスのスペクトルに妨害ガスのスペクトル

ルの混ざりがある場合でも、妨害ガスの影響を受けることなく正確に被測定ガスの濃度を測定することを目的とし、

半導体レーザ光源より放射されたレーザ光を、被測定ガス雰囲気中に透過させ、その透過光の光強度を光検知器により電気信号に変換し、更にその電気信号に基づいて該被測定ガスの濃度を検出するレーザ方式ガスセンサにおいて、互いに異なる n 種類のガスを別々に予め既知のガス濃度で夫々スペクトル測定して得た、該 n 種類のガスのスペクトルが互いに重なる各 n 個所の波長領域における信号レベルと前記既知のガス濃度との比を n 行 n 列の行列の形で求め、その逆行列を計算して夫々補正係数を求める第1の算出手段と、該第1の算出手段により算出された全部で n^2 個の補正係数を n 行 n 列の行列の形で予め記憶する記憶手段と、少なくとも該 n 種類のガスのうち2種類以上のガスが混在している雰囲気中を透過した前記レーザ光から前記光検知器により得た電気信号の値の行列と該記憶手段から読み出した該行列とを

通して光検知器10で受光され、ここで光電変換される。

一方、多重反射セル8は被測定ガス雰囲気中に配置されており、被測定ガス雰囲気中の光路を長くしてガス検出感度を高めるため、レーザ光を多重反射セル8内において多重反射する。多重反射セル8によって光路が長くされ、かつ、被測定ガス固有の波長帯において減衰を受けたレーザ光は、レンズ11を経て光検知器12で受光され、ここで光電変換される。

光検知器10及び12より夫々取り出された電気信号は信号処理装置13に供給され、ここで両者を比較することによってガス濃度を算出する。

このような構成のレーザ方式ガスセンサにおいては、被測定ガス以外に、スペクトルが重なる他のガスが混在していても、正確に被測定ガスの濃度だけを分離測定することが可能となる。

(従来の技術)

従来のレーザ方式ガスセンサにおいては、信号

処理して、上記2種類以上のガスが混在している雰囲気中の被測定ガスの濃度を算出する第2の算出手段とより構成する。

(産業上の利用分野)

本発明はレーザ方式ガスセンサにおけるガス濃度測定方法に係り、特に半導体レーザ光を用いてガスの濃度や種類を検知するレーザ方式ガスセンサにおけるガス濃度測定方法に関する。

レーザ方式ガスセンサは一般に第5図に示す如き構成とされている。同図中、半導体レーザ光源1から放射されたレーザ光は、レンズ2により集光されてからハーフミラー3に入射され、ここで光路を2分岐され、一方はミラー4で全反射されて参照セル5に入射され、他方はレンズ6を透過して凹面鏡7a~7cからなる多重反射セル8に入射される。

参照セル5内には種類、濃度が既知の参照ガスが充填されており、この参照ガスを透過したレーザ光は特定の波長で減衰を受けた後、レンズ9を

処理装置13が2次微分計測法により、被測定ガスのスペクトルを、それ以外のガス(妨害ガス)のスペクトルから分離し、きわだたせている。

すなわち、前記被測定ガス雰囲気中を透過したレーザ光(透過光)の光強度は第6図に示す如く、ガスによる吸収により実線と示すように特定波長において d だけ減衰する。ここで、計測をより高感度にするため、第6図に示す如く半導体レーザ光源1からのレーザ光の波長を a で示す如く吸収線付近で微小変調し、透過光強度の変化分 b を同期検波して得られる信号値がガス濃度に比例することを利用してガス濃度を計測する。この方法は微分計測法と呼ばれる。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、妨害ガスの濃度が大きい場合、スペクトル吸収係数が大きい場合、あるいは被測定ガスのスペクトル吸収線が妨害ガスのスペクトル吸収線に接近している場合は、従来の微分計測法によっては完全に分離できず、正確なガス濃度測定が

できなかった。

例えば、被測定ガスだけのスペクトルが第7図(A)に示され、妨害ガスだけのスペクトルが第7図(B)に示すものであるものとすると、両者が混在しているガスのスペクトルは第7図(C)に示す如く両者のスペクトルの和になるため、従来は両者が混在しているガス雰囲気中の被測定ガスのガス濃度は第7図(C)にSで示した特定波長におけるレベルに基づいてしか算出することができなかった。しかも、妨害ガスの濃度は被測定ガスの濃度とは無関係に変化するため、スペクトルの大きさから被測定ガスの濃度を求めることはできなかった。

また、大気中の水蒸気の影響、すなわち、セル外光路の水蒸気のスペクトルが、被測定ガスのスペクトルに重なる場合、正確な濃度測定ができないという問題点があった。

本発明は上記の点に鑑みて創作されたもので、被測定ガスのスペクトルに妨害ガスのスペクトルの重なりがある場合でも、妨害ガスの影響を受け

測定して得た、n種類のガスのスペクトルが互いに重なる各n個所の波長領域における信号レベルと既知のガス濃度との比をn行n列の行列の形で求め、その逆行列を計算して夫々補正係数を求める。

記憶手段19は上記の全部で n^2 個ある補正係数をn行n列の行列の形で予め記憶する。

第2の算出手段20は前記n種類のガスのうち2種類以上のガスが混在している雰囲気中を透過したレーザ光に基づくスペクトル測定値列と記憶手段19に記憶した行列との乗算を行なう。

(作用)

説明の簡単のため $n=2$ の場合について説明するに、第1の種類のガスだけのスペクトルは濃度 C_1 (%)のとき第2図(A)に示す如くになり、第2の種類のガスだけのスペクトルは濃度 C_2 (%)のとき同図(B)に示す如くなるものとし、また、これらのスペクトルが互いに重なる2個所の領域①、②のうち領域①における上記2種類の

ことなく正確に被測定ガスの濃度を測定することが出来るレーザ方式ガスセンサにおけるガス濃度測定方法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

第1図は本発明の原理構成図を示す。半導体レーザ光源15より放射されたレーザ光は被測定ガス雰囲気16中を透過して光検知器17に入射され、ここで電気信号に変換された後被測定ガスの濃度測定処理を受ける。

本発明はこのようなレーザ方式ガスセンサにおいて、第1の算出手段18、記憶手段19及び第2の算出手段20よりなるものである。

第1の算出手段18は実際の測定に先立ち予め設けられており、第2の算出手段20と記憶手段19が実際の測定時に用いられる。ただし、記憶手段19への行列の記憶は実際の測定に先立ち予め行なわれている。

第1の算出手段18は互いに異なるn種類のガスを別々に予め既知のガス濃度で夫々スペクトル

ガスの検知信号レベルを S_1 、 N_1 、領域②における検知信号レベルを N_2 、 S_2 とすると、第1の算出手段18は

$$\left. \begin{aligned} a_{11} &= S_1 / C_1, \quad a_{21} = N_1 / C_2 \\ a_{12} &= S_2 / C_2, \quad a_{22} = N_2 / C_1 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

なる式で示される補正係数 a_{11} 、 a_{21} 、 a_{12} 及び a_{22} を夫々算出する。なお、 N_1 と N_2 は負になることもある。

その後 a_{11} 、 a_{21} 、 a_{12} 及び a_{22} に対して

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} \\ a_{12} & a_{22} \end{pmatrix}^{-1} = A^{-1} \quad (2)$$

なる2行2列の逆行列を計算する。

記憶手段19は計算結果の行列を記憶する。

次に実際の測定時に前記第1のガスの濃度が X_1 (%)、前記第2のガスが X_2 (%)で混在しているガス雰囲気中を透過したレーザ光を光増変換して得た信号に基づいて得られる、領域①における第1のガスのスペクトルの大きさ Y_1 は、

$$Y_1 = a_{11} X_1 + a_{21} X_2 \quad (3)$$

となる。

同様にして、実際に領域②で測定される第2のガスのスペクトルの大きさ Y_2 は

$$Y_2 = a_{12} X_1 + a_{22} X_2 \quad (4)$$

となる。

従って、③式及び④式より

$$\begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} \\ a_{12} & a_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} \quad (5)$$

となるから、②式を用いて上式を整理すると

$$\begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} = A^{-1} \cdot \begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \end{pmatrix} \quad (6)$$

なる式が成立する。

そこで、第2の算出手段20は、記憶手段19から読み出したAの逆行列 A^{-1} と、光検知器17よりの信号に基づいて得たスペクトルの値の行列 $(Y_1 \ Y_2)^T$ (ただし、Tは転置を示す)とを乗算することにより、⑥式からわかるように、2種類のガスが混在しているガス雰囲気中の被測定ガスの濃度 X_1 又は X_2 だけを正確に算出することができる。

以上はガスの種類が2種類の場合であったが、

同様にして第1の算出手段18によりn種類 (ただし、nは2以上の整数) のガスに対して $a_{11} \sim a_{nn}$ を算出した後、次式のn行n列の逆行列 B^{-1}

$$B^{-1} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} & \dots & a_{n1} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} & \dots & a_{n2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{1n} & a_{2n} & a_{3n} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}^{-1} \quad (7)$$

を求めて記憶装置19に B^{-1} を記憶させておき、実際の測定時に第2の算出手段20により実際の $Y_1 \sim Y_n$ によりなるn行1列の行列と上記逆行列 B^{-1} との間で

$$\begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ \vdots \\ X_n \end{pmatrix} = B^{-1} \cdot \begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \\ \vdots \\ Y_n \end{pmatrix} \quad (8)$$

なる乗算を行なうことにより、n種類のガスの各濃度 $X_1 \sim X_n$ を求めることができ、その中から任意の被測定ガスの濃度だけを得ることができる。

(実施例)

レーザ方式ガスセンサのうち大気中の二酸化硫黄(SO_2)ガスの濃度を測定する環境用 SO_2 ガスセンサにおいては、大気中の水蒸気(H_2O)の影響が問題となる。

第3図は濃度10ppm、セル長10mで測定した SO_2 ガスの2次微分スペクトルを示す。また、第4図は濃度 2.0×10^{-4} ppm、セル長10mで測定した大気中の水蒸気の2次微分スペクトルを示す。

SO_2 ガスの2次微分スペクトル図中、他のガスとの区別が比較的つけ易く、また信号レベルが比較的大となる $1370.3cm^{-1}$ 付近の特定波長の領域を領域①とする。同様に、第4図の水蒸気の2次微分スペクトル図中、他のガスとの区別がつけ易い $1371.5cm^{-1}$ 付近の特定波長の領域を領域②とす

る。

第3図において、領域①における信号値 S_1 は0.014であり、領域②における信号値 N_2 は0.001であり、またガス濃度 C_1 は10ppmである。従って、前記(7)式より $a_{11} = 0.0014$ 、 $a_{12} = 0.0001$ となる。

なお、信号値の測定は、その領域の信号レベルのピークの点 (例えば第3図にaで示す) の両側の微分係数がゼロとなる2つの点 (第3図にb、cで示す) を結んだ線分上の特定波長の点 (第3図にdで示す) と上記ピーク点との差により求められる。

一方、第4図において、領域①における信号値 N_1 は0.002であり、領域②における信号値 S_2 は0.013であり、またガス濃度 C_2 は 2×10^{-4} ppmである。従って、前記(7)式より $a_{21} = 0.001 \times 10^{-4}$ 、 $a_{22} = 0.0065 \times 10^{-4}$ となる。これらの a_{11} 、 a_{12} 、 a_{21} 及び a_{22} の各値を要素とする2行2列の行列について逆行列を求める。該逆行列はリード・オンリ・メモリ (ROM) に予め

格納されている。

このROMを備えた環境用SO₂ガスセンサにより被測定SO₂ガスの濃度を測定する手順について次に説明する。

まず、赤外レーザー光の波長を領域①で掃引して大気中に存在するSO₂ガスと水蒸気との混合ガスのスペクトルの山の高さ(2次微分信号レベル)Y₁を測定する。

次に赤外レーザー光の波長を領域②で掃引して大気中に存在するSO₂ガスと水蒸気との混合ガスのスペクトルの山の高さ(2次微分信号レベル)Y₂を求める。

そして、最後に上記ROMに記憶されている2行2列の行列を読み出し、その行列と上記の測定値Y₁、Y₂による2行1列の行列との乗算を行なうことにより真のSO₂ガスの濃度X₁と水蒸気濃度X₂とを夫々算出することができる。

なお、化学プラント等、測定対象となる気体中に含まれるガス種が多く、しかも似たガス種(NH₃、NO、OHなど同じ官能基をもつ場合)

のときには、スペクトルの重なりが多い。

このような3種以上のガス種についても、お互いに重なり合うスペクトルの波長領域について予め別々にスペクトルを測定して補正係数の行列を算出し、それを予めROMに記憶しておき、実際の測定時にその行列を読み出して実測値の行列との乗算を行なうことにより、同様にして真のガス濃度を算出することができる。

(発明の効果)

上述の如く、本発明によれば、互いにスペクトルの重なる波長領域がn個所あるn種類のガスが存在するガス雰囲気中から、所望の被測定ガス濃度だけを正確に測定することができ、よって大気中の水蒸気などの妨害ガスなどの影響を受けることなくSO₂ガスなどの所望の被測定ガスの真の濃度を測定することができる等の特長を有するものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の原理構成図、

第2図は本発明の測定原理説明図、

第3図はSO₂ガスの2次微分スペクトルを示す図、

第4図は大気中の水蒸気の2次微分スペクトルを示す図、

第5図はレーザー方式ガスセンサの一例の構成図、

第6図はレーザー波長と透過光強度との関係を示す図、

第7図は測定されるスペクトルの説明図である。

図において、

15は半導体レーザー光源、

16は被測定ガス雰囲気、

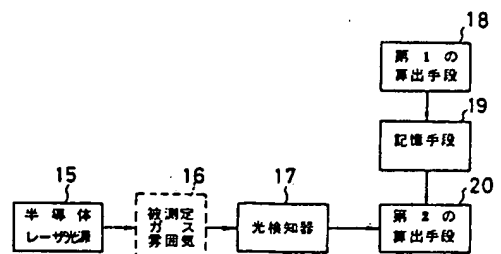
17は光検知器、

18は第1の算出手段、

19は記憶手段、

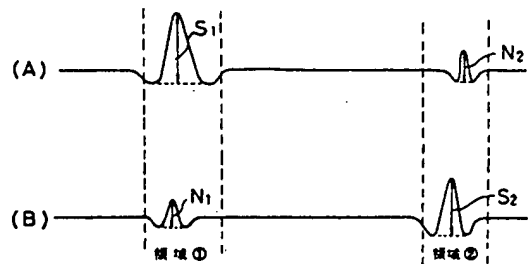
20は第2の算出手段

を示す。



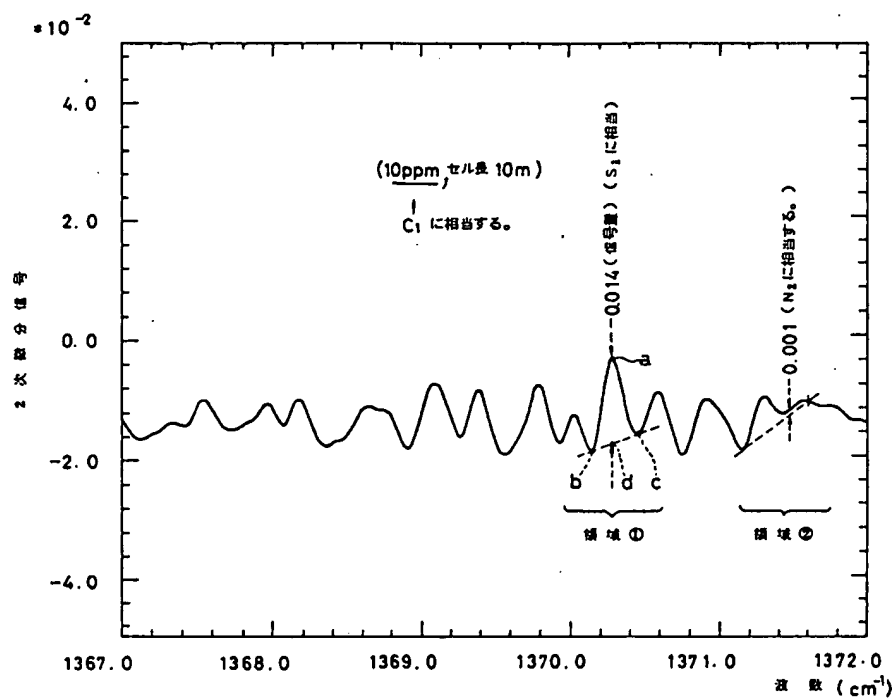
本発明の原理構成図

第1図



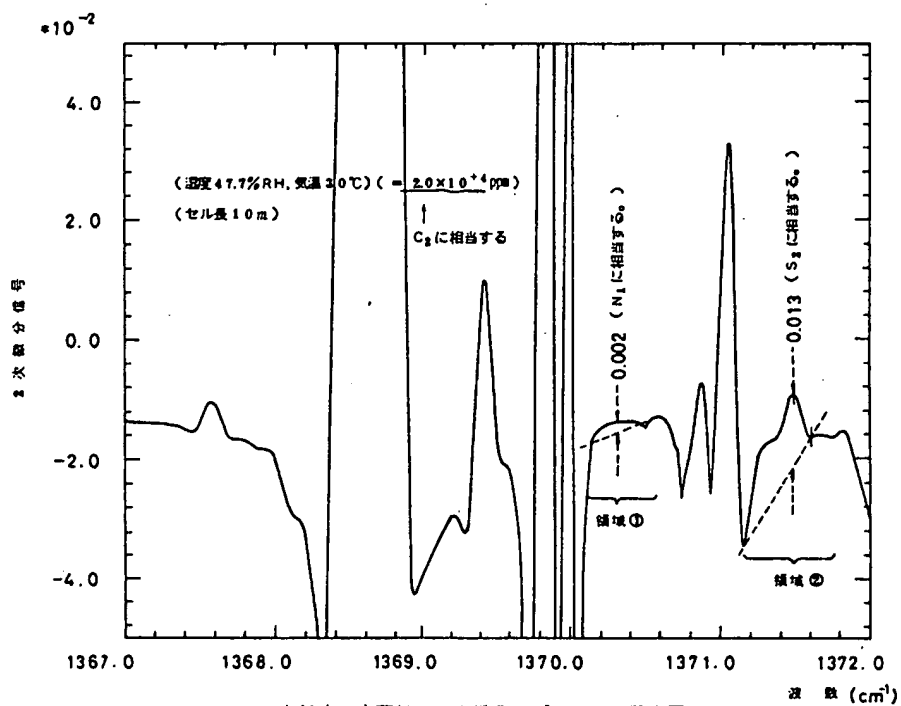
本発明の測定原理説明図

第2図



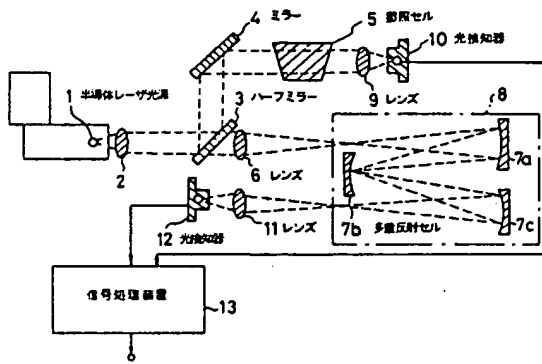
SO₂ ガスの 2 次微分スペクトルを示す図

第 3 図

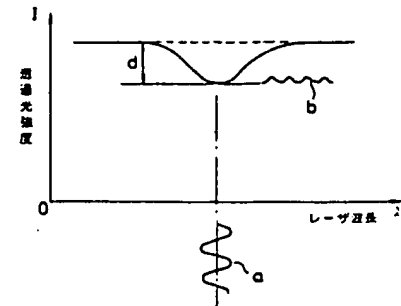


大気中の水蒸気の 2 次微分スペクトルを示す図

第 4 図

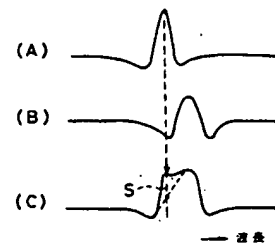


レーザ方式ガスセンサの一例の構成図
第 5 図



レーザ波長と透過光強度との関係を示す図

第 6 図



測定されるスペクトルの説明図

第 7 図

第 1 頁の続き

②発 明 者 篠 原 宏 爾 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社
内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.